

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-337100  
(P2002-337100A)

(43) 公開日 平成14年11月28日 (2002.11.28)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	データベース(参考)
B 8 2 B 1/00		B 8 2 B 1/00	4 G 0 7 5
B 0 1 J 19/00		B 0 1 J 19/00	K
			N
C 0 9 B 67/08		C 0 9 B 67/08	C
審査請求 有 請求項の数14 O L (全 18 頁)			

(21) 出願番号	特願2001-392087(P2001-392087)	(71) 出願人	000006792 理化学研究所 埼玉県和光市広沢2番1号
(22) 出願日	平成13年12月25日 (2001.12.25)	(72) 発明者	国武 豊喜 埼玉県和光市広沢2番1号 理化学研究所 内
(31) 優先権主張番号	特願2001-70874(P2001-70874)	(72) 発明者	一ノ瀬 泉 埼玉県和光市広沢2番1号 理化学研究所 内
(32) 優先日	平成13年3月13日 (2001.3.13)	(74) 代理人	110000109 特許業務法人特許事務所サイクス (外3 名)
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	Fターム(参考)	4C075 AA24 AA27 BA05 BA10 FB11

## (54) 【発明の名称】 ナノ被覆分子性材料

## (57) 【要約】

【課題】 個々の分子あるいはナノ粒子としての物理的、化学的特性が保持あるいは改良された分子性材料を提供すること。

【解決手段】 分子、分子集合体またはナノ粒子の少なくとも一部の表面が、酸素金属結合を有する超薄膜で被覆されていることを特徴とするナノ被覆分子性材料。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 分子、分子集合体またはナノ粒子の少なくとも一部の表面が、酸素金属結合を有する超薄膜で被覆されていることを特徴とするナノ被覆分子性材料。

【請求項2】 複数の分子、分子集合体および/またはナノ粒子が、酸素金属結合を有する連続した1つの超薄膜によって被覆されていることを特徴とするナノ被覆分子性材料。

【請求項3】 前記1つの超薄膜中に、複数の分子、分子集合体および/またはナノ粒子が高分散していることを特徴とする請求項2に記載のナノ被覆分子性材料。

【請求項4】 前記分子、前記分子集合体または前記ナノ粒子と前記超薄膜とが化学結合、物理結合または静電的結合で結合していることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載のナノ被覆分子性材料。

【請求項5】 前記分子、前記分子集合体またはナノ粒子が、2層以上の前記超薄膜で被覆されていることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載のナノ被覆分子性材料。

【請求項6】 前記分子、前記分子集合体またはナノ粒子を被覆する、1層以上の前記超薄膜からなる被覆膜の厚みが、0.5～100nmである請求項1～5のいずれかに記載のナノ被覆分子性材料。

【請求項7】 反応性の外表面を有する請求項1～6のいずれかに記載のナノ被覆分子性材料。

【請求項8】 前記分子、前記分子集合体または前記ナノ粒子と溶媒分子とが部分的にあるいは全体として物理的に隔てられており、かつ可溶性である請求項1～7のいずれかに記載のナノ被覆分子性材料。

【請求項9】 前記分子、前記分子集合体または前記ナノ粒子の特性が該分子またはナノ粒子同士の間相互作用により実質的に変化しない程度に、前記分子、前記分子集合体または前記ナノ粒子が前記超薄膜で被覆されていることを特徴とする請求項1～8のいずれかに記載のナノ被覆分子性材料。

【請求項10】 前記超薄膜による被覆が、金属アルコキシド化合物の加水分解と縮合により形成された請求項1～9のいずれかに記載のナノ被覆分子性材料。

【請求項11】 前記分子、前記分子集合体または前記ナノ粒子が金属アルコキシドに対する活性基を表面に有しており、該活性基の少なくとも一部に金属アルコキシド化合物を結合させ、加水分解して該金属アルコキシド化合物を縮合させることにより前記超薄膜を形成したことを特徴とする請求項10に記載のナノ被覆分子性材料。

【請求項12】 前記分子、前記分子集合体または前記ナノ粒子が金属アルコキシドに対する活性基を表面に有しており、該活性基の少なくとも一部に複数の金属アルコキシド分子が縮合した金属アルコキシド縮合体を結合させることにより前記超薄膜を形成したことを特徴とす

る請求項10に記載のナノ被覆分子性材料。

【請求項13】 前記分子、前記分子集合体または前記ナノ粒子が表面にカチオン電荷を有し、該カチオン電荷の少なくとも一部がシラノール基を有する化合物の縮合体と静電的に相互作用することにより前記超薄膜を形成したことを特徴とする請求項1～9のいずれかに記載のナノ被覆分子性材料。

【請求項14】 前記分子、前記分子集合体または前記ナノ粒子が表面に水素結合能を有する基を有し、該水素結合能を有する基の少なくとも一部がシラノール基を有する化合物の縮合体と水素結合を介して相互作用することにより前記超薄膜を形成したことを特徴とする請求項1～9のいずれかに記載のナノ被覆分子性材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、分子あるいはナノ粒子の回りを超薄膜で被覆することで、溶解性、混和性、剛直性、吸着性、粘弾性、電子移動特性、蛍光特性、反応性、会合特性、コンフォーメーション特性など個々の分子の本来の物理的、化学的特性を保持または大幅に改良した分子性材料を提供するものである。また、孤立分子としての機能を十分に発揮できる状態でナノ組織構造体を構築するための要素となる分子性材料を提供するものである。

【0002】

【従来の技術】分子や分子集合体は、それらの構造や組成に応じて独特の性質を示す。希薄な溶液やガス状態では、これらの分子特性がそのまま現れる。しかし、機能材料として利用する目的で、十分に分散した（溶解した）分子を基板表面に塗布またはフィルム化すると、凝集または結晶化が起り、個々の分子が持っていた特性はしばしば失われる。分子間相互作用による分子特性の変化や結晶化によって分子配置の制約が生じるためである。

【0003】この問題を解決するために、適切な方法で分子を覆ったり孤立させたりする手段が工夫されてきた。固体基板や粒子表面または3次元ゲル内部に分子を空間的に固定化して、分子同士の相互作用や反応を妨げる方法、多孔性物質や層状物質、内部構造をもつ分子や分子組織体を利用して、ゲスト分子として保持し孤立させる方法、有機・無機のガラス状高分子に分散・孤立させる方法、ミセルなどの分子集合体中に包摂する方法、ゼンドリマーなどのナノ構造分子の内部に保持する方法などである。

【0004】一方、分子を固体基板などの担体表面に固定化する場合、分子内に表面と強く結合する官能基が含まれていなければならない。また、個々の分子の特性を担体表面で発現させるためには、固定化される分子が担体表面で会合しないような条件を選ぶ必要がある。この目的に適した担体の種類や利用できる分子も限られてい

る。同様な状況は、粒子表面を担体として用いる場合にも当てはまる。

【0005】3次元ゲル内部での分子の空間的な固定化は、巨大分子には適した方法であるが、分子量の小さい分子には適用することが困難である。また、多孔性物質の細孔の形や性質は、物質の結晶構造などで巨視的に決まってしまう、多様な分子に対応できない。シクロデキストリンなどの桿型分子の場合でも、構造特異性が強く、ゲスト分子の種類が限られる。水溶性ミセルは様々な疎水性分子を取りこむが、流動的な分子集合体であるため、ミセル内に孤立した分子を材料として利用することは困難である。

【0006】機能分子（単位）をデンドリマーの内部に閉じ込めると、開放空間では不安定な化学種が安定化させる例、低エネルギーの光を集めて高いエネルギーに変換し化学反応を行わせる例、などが報告されている。この場合、中心の機能分子がデンドリマーの構造によって外部空間から孤立化していること、ならびにデンドリマー構造の剛直性が効率よいエネルギー伝達に好適であることが報告されている。しかしながら、このようなデンドリマーを有機化学的に合成することは、極めて多段階のプロセスを必要とし、収率も悪い。また、有機合成により分子を好適にラッピングするには、新たな分子設計と合成、構造の確認と分子設計というフィードバックを必要とし、多大な労力を要する。

【0007】分子サイズの材料を精密に被覆する場合、ナノ精度の超薄膜を作成する技術が必要と考えられる。また、被覆薄膜に要求される特性として、様々な分子の形状に対応できなければならない。従来から、固体や微粒子などの活性水酸基をシランカップラーと反応して保護することは広く知られてきた。しかし、分子の表面が保護基で完全に覆われることはないで、外部環境から完全に切り離されることはならない。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】以上に説明したように、分子機能を十分に発揮させるためには、個々の分子を孤立させることが必要不可欠である。そこで、本発明は、個々の分子あるいはナノ粒子としての物理的、化学的特性が保持あるいは改良された分子性材料を提供することを目的とした。また本発明は、このような分子性材料を提供することによって、分子機能を空間的にデザインすること、孤立分子としての特性を保持あるいは改良すること、分子構造に由来する特性を十分に発揮させること、固体基板上で機能材料を構築すること、あるいは分子を操作することを容易にすることを目的とした。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者は、鋭意研究を行った結果、分子、分子集合体またはナノ粒子の少なくとも一部の表面が、酸素金属結合を有する超薄膜で被覆されていることを特徴とするナノ被覆分子性材料によれ

ば、上記目的を達成しうることを見出した。また本発明は、複数の分子、分子集合体および/またはナノ粒子が、酸素金属結合を有する連続した1つの超薄膜によって被覆されていることを特徴とするナノ被覆分子性材料をも提供するものである。その中には、1つの超薄膜中に複数の分子、分子集合体および/またはナノ粒子が高分散しているものも含まれる。

【0010】本発明におけるナノ被覆分子性材料では、分子、分子集合体またはナノ粒子と超薄膜とが化学結合、物理結合または静電的結合で結合していることが好ましい。また、分子、分子集合体またはナノ粒子は2層以上の超薄膜で被覆されていてもよく、そのような被覆膜の厚みは0.5～100nmであることが好ましい。分子、分子集合体またはナノ粒子と溶媒分子とは部分的あるいは全体として物理的に隔てられており、可溶性であることが好ましい。特に、分子、分子集合体またはナノ粒子の特性が酸分子、分子集合体またはナノ粒子同士との相互作用により実質的に変化しない程度に、分子、分子集合体またはナノ粒子が超薄膜で被覆されていることが好ましい。また、本発明のナノ被覆分子性材料は反応性の外表面を有しているもよい。

【0011】さらに本発明におけるナノ被覆分子性材料は、金属アルコキシド化合物の加水分解と縮合反応により被覆されたものが好ましい。例えば、分子、分子集合体またはナノ粒子が金属アルコキシドに対する活性基を表面に有しており、該活性基の少なくとも一部に金属アルコキシド化合物を結合させ、加水分解して該金属アルコキシド化合物を縮合させることにより超薄膜を形成したナノ被覆分子性材料が含まれる。また、分子、分子集合体またはナノ粒子が金属アルコキシドに対する活性基を表面に有しており、該活性基の少なくとも一部に複数の金属アルコキシド分子が縮合した金属アルコキシド縮合体を結合させることにより超薄膜を形成したナノ被覆分子性材料も含まれる。さらに、分子、分子集合体またはナノ粒子が表面にカチオン電荷を有し、該カチオン電荷の少なくとも一部がシラノール基を有する化合物の縮合体と静電的に相互作用することにより超薄膜を形成したナノ被覆分子性材料も含まれる。さらに、分子、分子集合体またはナノ粒子が表面に水素結合能を有する基を有し、該水素結合能を有する基の少なくとも一部がシラノール基を有する化合物の縮合体と水素結合を介して相互作用することにより超薄膜を作成したナノ被覆分子性材料も含まれる。

【0012】

【発明の実施の形態】以下において、本発明のナノ被覆分子性材料について詳細に説明する。なお、本明細書において「～」はその前後に記載される数値をそれぞれ最小値および最大値として含む範囲を意味する。

【0013】本発明において超薄膜で被覆される分子の種類は、特に制限されない。一般に有機分子、無機分

子、高分子、生体分子、生体高分子、色素分子、クラスター、超分子などが利用できる。また、分子が特定の会合様式をもって集した分子集合体を利用することもできる。本発明に用いられる分子または分子集合体は、そのサイズあるいは気体、液体、固体等の存在状態によって限定されるものではない。

【0014】また、本発明において超薄膜で被覆されるナノ粒子の種類も特に制限されない。例えば、金属、金属酸化物、無機物、有機物あるいはこれらの混合物からなる粒子が利用でき、あらゆる形状の粒子が利用できる。但し、粒子のサイズは、好ましくは1nm~1μmであり、より好ましくは1~100nmであり、さらに好ましくは10~50nmである。本発明において分子、分子集合体、ナノ粒子を被覆する超薄膜は、酸素金属結合を有する材料で構成される。好ましいのは金属アルコキシド化合物であり、その具体例は後述する。本明細書でいう超薄膜は、膜厚が通常0.5~100nmであり、好ましくは0.5~10nmであり、より好ましくは1~5nmである。

【0015】本発明に係るナノ被覆分子性材料は、分子、分子集合体あるいはナノ粒子の表面の少なくとも一部を超薄膜で被覆していることを特徴とする。このため、分子の溶解性や他の材料との混和性を調整することが可能である。また、高分子を超薄膜で被覆したナノ被覆分子性材料は、高分子の粘弾性等の特徴を大幅に改良できる。一方、超薄膜で被覆された分子は、独立分子としての特性を十分に発揮することが可能となる。具体的には、蛍光特性、電子移動特性などが挙げられる。さらに、分子や生体分子の機能は、コンフォメーションの自由度や会合特性などに影響されることが多い。ナノ被覆分子性材料は、これらの特性を調節する目的としても極めて有効である。さらに、被覆により分子の反応性を抑制すること、あるいはナノ被覆分子性材料として吸着特性や他の材料との反応性を調節することも可能である。また、ナノ組織構造体を構築するための要素としてナノ被覆分子性材料を用い、孤立分子としての機能を十分に発揮できる状態で組織構造を構築することも可能になる。その他、ナノ被覆分子性材料によって改良できる分子特性としては、紫外・可視・近赤外・赤外・遠赤外領域での電磁波の吸収特性、磁気特性、偏光特性、屈折率、電気伝導特性なども含まれる。

【0016】また、本発明における複数個の分子、分子集合体、ナノ粒子の表面の少なくとも一部を超薄膜で被覆していることを特徴とするナノ被覆分子性材料では、複数の分子、分子集合体、ナノ粒子の集積化による機能をそのまま包み込んだ材料を構築することが可能である。例えば、植物の光合成では、複数のアンテナ分子が光のエネルギーを集め、このエネルギーを反応中心の色素分子に集めて高効率なエネルギー変換を実現している。ここで光合成に関与する複数の生体分子（タンバ

ク質）を全体として被覆すると、高効率な光化学反応を人工のシステムに利用することが可能になる。また、自己組織的な分子が形成する多様な分子集合構造を超薄膜で包み込み、ナノ被覆分子性材料として利用することも可能である。

【0017】本発明におけるナノ被覆分子性材料は、溶媒分子と部分的にあるいは全体として物理的に隔てられ、可溶性であることが好ましい。被覆膜の厚みは、一般には、0.5~100nmであることが好ましく、0.5~10nmであることがさらに好ましく、1~5nmであることがさらに好ましい。また、ナノ被覆分子性材料の周囲を部分的にあるいは全体として被覆したような2層以上の被覆構造を有するものも含まれ、反応性の外表面を有するものも含まれる。反応性の外表面としては、例えば、金属アルコキシド基を表面に有するナノ被覆分子性材料などを例示することができる。

【0018】これらのナノ被覆分子性材料を作成する方法は、特に制限されないが、好ましい方法として以下の方法Aならびに方法Bを挙げるることができる。

20 【0019】活性水酸基を利用したナノ被覆分子性材料の作成法（方法A）では、被覆されるべき分子として活性水酸基を有するものを利用する。金属アルコキシド化合物あるいは金属アルコキシドを部分的に加水分解した化合物は、有機溶媒中で互いに酸素原子で架橋したオリゴマーを形成する。このオリゴマーを、例えば、ヒドロキシル基あるいはカルボキシル基を複数有する化合物と接触させると、分子の活性水酸基がオリゴマーと反応し、分子の表面が金属アルコキシド化合物のオリゴマーで覆われる。

30 【0020】本手法で利用できる金属アルコキシド化合物としては、金属アルコキシド基を有する公知の化合物が特に制限なく使用される。代表的な化合物を例示すれば、チタンブトキシド（Ti（O<sup>+</sup>Bu）<sub>4</sub>）、ジルコニウムブトキシド（Zr（O<sup>+</sup>Pr）<sub>4</sub>）、アルミニウムブトキシド（Al（O<sup>+</sup>Bu）<sub>3</sub>）、ニオブブトキシド（Ni（O<sup>+</sup>Bu）<sub>5</sub>）、テトラメトキシシラン（Si（OMe）<sub>4</sub>）、メチルトリメトキシシラン（MeSi（OMe）<sub>3</sub>）等の金属アルコキシド化合物などが挙げられる。

40 【0021】本手法において、活性水酸基を有する分子と金属アルコキシド化合物との接触は、特に制限がある訳ではないが、一般には、メタノール、エタノール、トルエン、プロパノール、ベンゼン等の有機溶媒を単独で或いは混合した溶媒中で行うことができる。

【0022】また、上記溶液中の活性水酸基を有する分子の濃度は、0.01~10mM程度が好適であり、金属アルコキシド化合物の濃度は、1~100mM程度が好適である。さらに、接触時間及び温度は、用いる金属アルコキシド化合物の活性によって異なり、一概に限定することはできないが、一般には、1分から数時間で、

0〜100℃の範囲内で決定すればよい。また、上記化学反応の際、酸や塩基などの触媒を用いることで、これらの工程に必要な時間を大幅に短縮することも可能である。

【0023】活性水酸基を有する分子への被覆の程度は、活性水酸基の数や空間配置、反応率で定まるが、一般には不完全である。もちろん、使用目的によっては、被覆率が完璧でなくても、個別分子の独立性が十分に維持できる程度であれば、ナノ被覆分子性材料として利用することができる。

【0024】被覆構造を十分に閉じたものにするには、活性水酸基を有する分子と金属アルコキシド化合物との接触後に水もしくは金属アルコキシド化合物間の縮合反応を起こすような物質を添加すればよい。水の添加量は金属アルコキシドに対して4倍以下であれば特に制限はない。活性水酸基を有する分子に対して金属アルコキシド化合物ならびに水の添加量を上記範囲内で制御することで被覆の程度を制御することが可能となる。一方、金属アルコキシド化合物間の縮合反応を起こすような物質としては、エチレングリコール、ペンタエリスリトール、単糖類、多糖類、ポリビニルアルコール、グリセリン、シュウ酸、グルタミン酸などの複数の活性基を持つ有機化合物を添加することが好適である。

【0025】さらに、部分的に被覆された分子の表面に存在するアルコキシド基を加水分解により活性化し、これをさらに金属アルコキシド化合物と反応させることで被覆の程度を大きくすることも可能である。逆に、ナノ被覆分子性材料の表面に存在するアルコキシド基を加水分解せずに残しておくと、これらのナノ被覆分子性材料を他の分子や活性水酸基基板上に吸着させることができ、分子的に分散したナノハイブリッド材料をバULKもしくは薄膜状に作成できる。

【0026】前述したように金属アルコキシド化合物により被覆されたナノ被覆分子性材料の表面には多くのアルコキシド基が存在する。これを第2の有機金属化合物により被覆すると、ナノ被覆分子性材料の被覆構造の強化や特性の変換に利用できる。特に制限がある訳ではないが、第2の被覆化合物として有機シラン化合物を用いると、ナノ被覆分子性材料の多様な表面設計が可能となる。

【0027】ここで用いられる有機シラン化合物には、特に制限はない。代表的な化合物を例示すれば、ヘキシルトリメトキシシラン、オクチルトリメトキシシラン、シクロペンチルトリメトキシシラン、シクロヘキシルトリメトキシシラン等のアルキル基とアルコキシド基を併せ持つ有機シラン化合物、ビニルトリメトキシシラン等のビニル基とアルコキシド基を併せ持つ有機シラン化合物、(N、N-ジメチルアミノプロピル)トリメトキシシラン、(N、N-ジエチルアミノプロピル)トリメトキシシラン、アミノプロピルトリメトキシシラン、N-

(6-アミノノヘキシル)アミノプロピルトリメトキシシラン、(アミノエチルアミノメチル)フェニルトリメトキシシラン等のアミノ基とアルコキシド基を併せ持つ有機シラン化合物、N、N、N-トリメチルアンモニオプロピルトリメトキシシラン等のアモニウム基とアルコキシド基を併せ持つ化合物、2-(トリメトキシシリルエチル)ピリジン等の複素芳香環とアルコキシド基を併せ持つ有機シラン化合物、(3,3,3-トリフルオロプロピル)トリメトキシシラン、(デカフルオロ-

1,1,2,2-テトラヒドロクチル)トリエトキシシラン等のフルオロアルキル基とアルコキシド基を併せ持つ有機シラン化合物、N-(トリエトキシシリルプロピル)-O-ポリエチレンオキシドウレタンのポリエチレングリコール基とアルコキシド基を併せ持つ有機シラン化合物、3-チオシアネートプロピルトリエトキシシラン等のチオシアネート基とアルコキシド基を併せ持つ有機シラン化合物、3-メトキシプロピルトリメトキシシラン等のエーテル基とアルコキシド基を併せ持つ有機シラン化合物、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン等のチオール基とアルコキシド基を併せ持つ有機シラン化合物、3-オードプロピルトリメトキシシラン、3-プロモプロピルトリメトキシシラン等のハロゲンとアルコキシド基を併せ持つ有機シラン化合物、5,5-エポキシヘキシルトリエトキシシラン等のエポキシ基とアルコキシド基を併せ持つ有機シラン化合物、ビス[3-(トリエトキシシリル)プロピル]テトラスルフィド等のスルフィド基とアルコキシド基を併せ持つ有機シラン化合物、ビス(2-ヒドロキシエチル)-3-アミノプロピルトリエトキシシラン等の水酸基ならびにアミノ基とアルコキシド基を併せ持つ有機シラン化合物、アミノプロピルシラントリオールなどのアミノ基とアルコキシド基の加水分解した基を有する有機シラン化合物、オクチルトリクロロシラン、シクロテトラメチレンジクロロシラン、(シクロヘキシルメチル)トリクロロシラン、シクロヘキシルトリクロロシラン、tert-ブチルトリクロロシラン等のアルキル基とクロル基を併せ持つ有機シラン化合物、(デカフルオロ-1,1,2,2-テトラヒドロクチル)トリクロロシラン、(3,3,3-トリフルオロプロピル)トリクロロシラン等のフルオロアルキル基とクロル基を併せ持つ有機シラン化合物、2-[2-(トリクロロシリル)エチル]ピリジン等の複素芳香環とクロル基を併せ持つ有機シラン化合物、フェニルトリクロロシラン等の芳香環とクロル基を併せ持つ有機シラン化合物などが挙げられ、これらを2種類以上組み合わせることもできる。ナノ被覆分子性材料への第2の被覆化合物の接触条件としては、有機シラン化合物の場合は、特に制限される訳ではないが、有機溶媒中で両者を混合する方法が好適である。第2の被覆化合物の濃度は、被覆すべきナノ被覆分子性材料の表面をコートできる濃度であればよく、1〜

100mM程度が好適である。さらに、接触時間及び温度は、用いる金属アルコキシド化合物の活性によって異なり、一概に限定することはできないが、一般には、1分から数時間で、0～100℃の範囲内で決定すればよい。また、上記化学反応の際、酸や塩基などの触媒を用いることで、これらの工程に必要な時間を大幅に短縮することも可能である。

【0028】第2の被覆化合物としてアルキル基を持つ有機シラン化合物を用いれば、不活性な表面を持つナノ被覆分子性材料が得られ、アミノ基を持つ有機シラン化合物を用いれば、親水性のナノ被覆分子性材料を得ることができる。

【0029】酸素金属結合を有する超薄膜との相互作用を利用したナノ被覆分子性材料の作成法（方法B）では、被覆されるべき分子としてカチオン電荷あるいは水素結合能を有する基を有するものを利用する。金属アルコキシド化合物は、加水分解するとヒドロキシル基を形成し、酸素金属結合を介して互いに密着して金属酸化物ゲルを形成する。一方、金属アルコキシド化合物の加水分解によって形成させるヒドロキシル基は適当なpH条件下で解離してアニオン電荷を生じる。また、加水分解によって形成したヒドロキシル基は、有機分子と強い水素結合を形成することもできる。従って、金属酸化物ゲルは、カチオン電荷を有する分子と静電的に相互作用し、水素結合能を有する基を有する分子と水素結合を介して相互作用する。これらの特性から、カチオン電荷あるいは水素結合能を有する基を有する分子と金属酸化物ゲルを適当な条件下で接触させると、分子の表面が金属酸化物ゲルの薄膜で覆われた構造が得られる。なお、ここで言う「水素結合能を有する基」とは、特に限定されるわけではないが、水酸基、アミノ基、チオール基、カルボキシル基、ビジリル基などが挙げられる。

【0030】方法Bで利用できる金属アルコキシド化合物として代表的な化合物を例示すれば、テトラメトキシシラン（ $\text{Si}(\text{OMe})_4$ ）、メチルトリメトキシシラン（ $\text{MeSi}(\text{OMe})_3$ ）等の金属アルコキシド化合物、（N、N-ジメチルアミノプロピル）トリメトキシシラン、（N、N-ジエチルアミノプロピル）トリメトキシシラン、アミノプロピルトリメトキシシラン、N-（8-アミノヘキシル）アミノプロピルトリメトキシシラン、（アミノエチルアミノメチル）フェニルトリメトキシシラン等のアミノ基を持つ金属アルコキシド化合物、N、N-トリメチルアンモニオプロピルトリメトキシシラン等のアンモニウム基を持つ金属アルコキシド化合物、2-（トリメトキシシリルエチル）ビジリル等の複素芳香環を持つ金属アルコキシド化合物、N-（トリエトキシシリルプロピル）-O-ポリエチレンオキシドウレタン等のポリエチレングリコール基を持つ金属アルコキシド化合物、ビス（2-ヒドロキシエチル）-3-アミノプロピルトリエトキシシラン等の水酸基な

らびにアミノ基を併せ持つ金属アルコキシド化合物などが挙げられる。また、金属アルコキシド化合物ではないが、アミノプロピルシラントリオールなどのアミノ基と水酸基を有する金属化合物、ナトリウムメタシリケートなどの無機塩やその水溶液、有機溶媒中で得られるシランテトラオールやそのオリゴマー状の縮合体も用いることができる。これらを2種類以上組み合わせることもできる。さらに、ナトリウムメタシリケートなどの無機塩の水溶液でコーティングする場合には、バリウムイオンやランタノイドイオンなどの多価カチオンを添加することで、金属酸化物ゲルの形成を促進することができる。

【0031】本手法において、カチオン基を有する分子と金属アルコキシド化合物との接触は、特に制限がある訳ではないが、一般には、メタノール、エタノール、プロパノール等の極性溶媒、あるいは水の単独または混合した溶媒中で行うことができる。また、水素結合能を有する基を有する分子と金属アルコキシド化合物との接触は、テトラヒドロフラン、トリエチレン等の非極性溶媒の単独で或いは混合した溶媒中で行うことができる。

【0032】また、上記溶液中のカチオン電荷あるいは水素結合能を有する基を有する分子の濃度は、0.01～10mM程度が好適であり、金属アルコキシド化合物の濃度は、1～100mM程度が好適である。さらに、接触時間及び温度は、用いる金属アルコキシド化合物の活性によって異なり、一概に限定することはできないが、一般には、1分から数時間で、0～100℃の範囲内で決定すればよい。また、上記化学反応の際、酸や塩基などの触媒を用いることで、これらの工程に必要な時間を大幅に短縮することも可能である。

【0033】方法Aや方法Bにおける分子の被覆の程度は、分子が有する活性水酸基やカチオン電荷あるいは水素結合能を有する基の数や空間配置、反応率で定まるが、一般には不完全である。もちろん、使用目的によっては、被覆率が完璧でなくても、個別分子の独立性が十分に維持できる程度であれば、ナノ被覆分子性材料として利用することができる。

【0034】ナノ被覆分子性材料は、それ自身、様々な応用が考えられる。まず、ナノ被覆分子性材料は、その表面の化学的な性質を制御することが可能である。このため、材料の溶解性や親和性、反応性、吸着性などの制御が可能となる。また分子材料本来の蛍光特性、電子移動特性、コンフォメーション特性、粘弾性、会合特性、自己組織性を制御することも可能になる。さらに、分子の集合構造に依存した磁性特性、偏光特性、屈折率、電気伝導特性などの制御も可能である。さらに、孤立分子の特性である紫外・可視・近赤外・赤外・遠赤外領域での電磁波の吸収特性を制御することもできる。さらに、シラン内の分子は、外界と孤立しており、化学反応場としての興味深い性質を示す。例えば、酸化還元反応に基

11

づく物質合成や分子のコンフォーメーションの記憶、フォトリソムス等の特性を自在に制御することが可能となる。

【0035】これらの例の一部を以下に具体的に説明する。蛍光性色素分子は、しばしば分子会合によって消光が促進され蛍光性を失う。この場合、色素分子を濃厚溶液としてまたは固体状態で使用することは望ましくない。しかしながら、ナノ被覆分子性材料では色素分子同士との直接的な電子の相互作用が抑圧され、固体状態であっても個々の分子特性が発現される。逆に、一部のシアニン色素に見られるように、 $\pi$ 会合により蛍光性が著しく高まるケースがある。このような場合にも、色素会合体を超薄膜で被覆することで、会合体の特性を保持したまま材料化することが可能になる。ナノ被覆分子性材料では被覆膜の厚みや空間配置を適切に設計することにより、分子単位同士の電子の、光学的、磁気的な相互作用を調整し、ユニークな機能に結びつけることが可能である。アゾベンゼン基は光や熱によりシストランス異性化が起こる。この異性化特性は、その配向構造によって著しく変化し得る。アゾベンゼン基の濃度を高くしたときに、それらがH型の配向を取って会合していれば、異性化の効率は悪くなる。これを避けるためには、アゾベンゼン基を孤立させるまたは他の不活性な分子構造で希薄するなどの工夫が必要となる。超薄膜で被覆したアゾベンゼン化合物では、アゾベンゼン基同士のスタッキングが不可能であり、会合による異性化反応の抑制が生じない。また、アゾベンゼン化合物を含むナノ被覆分子性材料を用いれば、分子サイズの記憶素子として高度の集積化が実現できる。

【0036】伝導性の分子ワイヤに必要とされる条件は、線状の伝導性分子単位が独立していて、1次元的な伝導現象が観測されることである。伝導性高分子は、既に数多く知られているが、それを直ちに分子ワイヤとして使うことができない。これは、高分子鎖をナノサイズで孤立させることが容易でないからである。ナノ被覆分子性材料は、この課題を解決するのに極めて有効である。即ち、活性水酸基やカチオン電荷を有する伝導性高分子からナノ被覆分子性材料を作成すると分子電線が得られる。また、高分子材料を酸化物超薄膜で被覆すれば、可燃性高分子を難燃性高分子に変換することも可能になる。またこれらを前駆体として、様々なネットワーク材料の作成も可能になる。

【0037】ナノ被覆分子性材料を様々な複合材料の作成に用いれば、分子が厳密に分子分散した材料の大量合成が可能になる。また、反応活性なナノ被覆分子性材料を表面ゾルゲル法に適用すると、ナノハイブリット薄膜材料を製造することが可能になる。また、剛直ポリマーから出発してナノハイブリットを作成すると、繊維強化プラスチックや鉄筋コンクリートのようなマクロ複合体と比べて、複合構造の精密さや強度が大幅に達する材料

12

となる。同様に、耐熱性ポリマーから出発した場合は、高温で使用するナノハイブリット材料となる。

【0038】酸化物超薄膜で被覆された分子から熟めるとは酸素プラズマなどの手法により有機分子を取り除くと、分子サイズの細孔を持つ薄膜やシエルの作成が可能となり、分子性物質の分離や選択的吸着、担体として用いることができる。

【0039】一方、活性水酸基を特定の一部分に有する化合物やナノ粒子からナノ被覆分子性材料を製造すること、これらの官能基の近傍のみ部分的にラッピングすることも可能になる。このような部分的なラッピングは、基板や粒子表面に分子を特定の配向を持って配列させる手法、あるいは電極などの特定の位置に吸着させる手法として利用できる。また、鋳型として用いた分子を除くと、開口部を有する酸化物シエルの作成することもできる。この方法の延長として、例えば、チオールなどを有する有機分子の末端のチオール基をあらかじめ保護しておいて酸化物シエルの形成し、後にチオール部の保護基を外すと、チオール基が露出した分子パッケージが得られる。

【0040】ナノコートされた色素分子あるいは色素分子の集合体からガラス状材料を作成すると、ガラス状材料の中に色素分子や色素分子の集合体が分子的に高分散した材料を作成することが可能となる。

【0041】その他、ナノフィルターの作成や、ナノ吸着体、ナノカラム、DDS担体、機械的強度の大きいインプリントフィルム、分子スイッチなどの作成に用いることができ、分子素子のユニットや生体分子(DNAや蛋白)の機能の安定化や集積化に向けて重要な方法論となる。本発明は、既知の分子やナノ粒子の特性を全く新しいものに変換する可能性を秘めており、本発明の成果は、21世紀のあらゆる分野の産業に絶大な効果を及ぼすことが期待できる。

【0042】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明の特徴をさらに具体的に説明する。以下の実施例に示す材料、使用量、割合、処理内容、処理手順等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り適宜変更することができる。したがって、本発明の範囲は以下に示す具体例により限定的に解釈されるべきものではない。

【0043】(実施例1)本発明によって、分子が酸化物薄膜によってラッピングされることを示すためにフルオロセインの蛍光強度測定を行った。8.31mgのフルオロセインを50mlのイソプロパノールに溶かし、この溶液2mlに $5 \times 10^{-2}$ Mのチタニウムイソプロポキシドのイソプロパノール溶液10mlを加え、さらにイソプロパノール8mlを加えて1時間室温で攪拌した。得られた溶液を溶液Aとした。一方、参照溶液として、8.31mgのフルオロセインを50mlのイソ

13

ロパノールに溶かし、この溶液2mlに18mlのイソプロパノールを加えた溶液Bも作成した。これらの溶液の蛍光スペクトルを励起波長450nmで測定した。図1に示されるように、450nmの励起波長では、フルオレセインの極大蛍光波長(515nm)(溶液A)がチタニウムイソプロポキシドの添加により約25nm長波長シフトし(溶液B)、強度が約25%増大した。この結果は、フルオレセインのカルボキシル基とチタニウムイソプロポキシドが錯体を形成していることを示している。

【0044】次に、83.1mgのフルオレセインを50mlのイソプロパノールに溶かし、この溶液1mlに $1 \times 10^{-3}$ Mのチタニウムイソプロポキシドのイソプロパノール溶液を2.5ml、イソプロパノールに水を1Mになるように溶かした溶液を1ml、 $1 \times 10^{-3}$ Mのヘキシルトリメトキシシランのイソプロパノール溶液を2.5ml、イソプロパノール3mlを加え、室温で2日間攪拌した(溶液C)。参照溶液として、83.1mg\*

14

\*gのフルオレセインを50mlのイソプロパノールに溶かし、この溶液1mlに $1 \times 10^{-3}$ Mのチタニウムイソプロポキシドのイソプロパノール溶液を2.5ml、イソプロパノールに水を1Mになるように溶かした溶液を250 $\mu$ l、イソプロパノール8.25mlを加え、室温で2日間攪拌した(溶液D)。また、参照溶液として、83.1mgのフルオレセインを50mlのイソプロパノールに溶かし、この1mlに9mlのイソプロパノールを加えた溶液も準備した(溶液E)。これらの溶液C～Eをイソプロパノールで希釈して、フルオレセイン濃度が、 $5 \times 10^{-4}$ M、 $1 \times 10^{-4}$ M、 $2 \times 10^{-4}$ M、 $4 \times 10^{-5}$ Mである溶液を調製し、励起波長450nmでの蛍光スペクトルを測定した。

【0045】それぞれの溶液の570nmでの蛍光スペクトルの強度を表1に示した。

【0046】

【表1】

フルオレセインの濃度	蛍光強度		
	フルオレセインのイソプロパノール溶液(濃度B)	チタニウムイソプロポキシドの添加後(濃度D)	ヘキシルトリメトキシシランを添加後(濃度E)
$4 \times 10^{-4}$ M	13.5	9.48	3.44
$2 \times 10^{-4}$ M	4.4.2	25.3	4.24
$1 \times 10^{-4}$ M	50.7	41.0	21.9
$5 \times 10^{-5}$ M	107	37.2	51.9

【0047】表1に示されるように、フルオレセインのイソプロパノール溶液の蛍光強度は、濃度の増加に伴って単調に増加するが、チタンイソプロポキシドを添加すると、 $5 \times 10^{-4}$ Mの濃度で蛍光強度が減少する。これは、チタンイソプロポキシドで錯化したフルオレセイン分子が高濃度で会合する傾向にあり、それ自身で濃度消光を起こすためである。一方、これにヘキシルトリメトキシシランを添加すると、チタンイソプロポキシドを添加後の試料と比較して、低濃度での蛍光強度が減少するものの、高濃度での蛍光強度は逆に増加する。これは、ヘキシルトリメトキシシランによってフルオレセイン分子間の高濃度での濃度消光が押さえられていることを示している。表1の蛍光スペクトルの強度を $4 \times 10^{-4}$ Mでの蛍光強度で規格化し、それぞれの濃度での蛍光強度をグラフにしたものを図2に示した。図2に示されるように、ヘキシルトリメトキシシランを添加することで、高濃度での蛍光スペクトルの濃度消光を抑えることができる。

【0048】次に、8.31mgのフルオレセインを50mlのイソプロパノールに溶かし、この溶液500 $\mu$ lに $2.5 \times 10^{-3}$ Mのチタニウムイソプロポキシドのイソプロパノール溶液を500 $\mu$ l、イソプロパノールに水を1Mになるように溶かした溶液25 $\mu$ lを加え、さ

らに1Mのヘキシルトリメトキシシランのイソプロパノール溶液を12.5 $\mu$ l加えた溶液を室温で1日間攪拌した。カーボン皮膜を持つ銅メッシュ上にこの溶液を展開し、透過型電子顕微鏡による観察を行った。観察された電子顕微鏡像を図3に示した。図3から明らかなように、上記組成の溶液は、直径40nmから100nm程度のナノ粒子として存在する。これらの粒子がヘキシルトリメトキシシランでコートされたチタニアナノ粒子であり、その内部にフルオレセインが存在することを実施例2ならびに実施例3で証明する。

【0049】(実施例2)  $2.5 \times 10^{-4}$ Mのフルオレセインと $1.25 \times 10^{-3}$ Mのチタニウムイソプロポキシドを含むイソプロパノール溶液40mlに、イソプロパノールに水を1Mになるように溶かした溶液1mlを加えた。この溶液4mlにそれぞれ、1Mのオクテトリクロロシラン、1Mのヘキシルトリメトキシシラン、1Mのtert-ブチルリン酸を50 $\mu$ l加えた3種類の溶液を調製し、室温で1日放置した。

【0050】また、参照溶液として、 $2.5 \times 10^{-4}$ Mのフルオレセインを含むイソプロパノール溶液、 $2.5 \times 10^{-4}$ Mのフルオレセインと $1.25 \times 10^{-3}$ Mのチタニウムイソプロポキシドを含むイソプロパノール溶液、ならびに $2.5 \times 10^{-4}$ Mのフルオレセインと1.



25×10<sup>-2</sup>Mのチタニウムイソプロポキシドを含むイソプロパノール溶液40m lに、イソプロパノールに水を1Mになるように溶かした溶液1m lを加えた溶液を調製した。前記6種類の溶液の各2m lにイソプロパノールを加えて5倍希釈した溶液を調製した。また、前記6種類の溶液の各2m lにイソプロパノールを加えて5倍希釈し、さらに5×10<sup>-2</sup>Mのヨウ素(I<sub>2</sub>)のイソプロパノール溶液を10μ lずつ添加した溶液も調製した。

＊た。

【0051】上記12種類の溶液の蛍光スペクトルを励起波長450nmで測定した場合の580nmでの蛍光強度を表2に示した。また、ヨウ素添加前後での蛍光強度の強度比(%)を図4に示した。

【0052】

【表2】

サンプル番号	組 成	蛍光強度		I <sub>2</sub> 添加前後の蛍光強度比
		1 <sub>2</sub> 添加前	1 <sub>2</sub> 添加後	
1	フルオレセイン単独	227.6	99.25	30.6%
2	フルオレセイン+チタニウムプロポキシド(1:50)	980.3	129.1	85.8%
3	フルオレセイン+チタニウムプロポキシド+水(1:50:100)	267.4	116.6	43.2%
4	フルオレセイン+チタニウムプロポキシド+水+オクタヒドロクロシラン(1:50:100:50)	133.8	136.4	102.1%
5	フルオレセイン+チタニウムプロポキシド+水+ヘキサヒドロトリメチルシリラン(1:50:100:50)	91.78	73.30	79.9%
6	フルオレセイン+チタニウムプロポキシド+水+tert-ブチルリン酸(1:50:100:50)	53.15	61.99	99.7%

【0053】図4に示すように、フルオレセイン単独の溶液は、ヨウ素添加によって蛍光強度が約30%に減少する。これは、ヨウ素が消光剤として働くためである。ヨウ素による消光効率は、チタニウムプロポキシドを添加した場合でもほぼ同じであり、その蛍光強度は、約35%に減少する。フルオレセイン溶液にチタニウムプロポキシドを添加し、さらに水を加えると、蛍光強度の約57%がヨウ素によって減少する。一方、オクタヒドロクロシランやヘキサヒドロトリメチルシリラン、tert-ブチルリン酸を添加すると、ヨウ素を加えても蛍光強度の80%以上が保持される。このことは、キャッピング剤を加えることでチタニアコートされたフルオレセインがヨウ素に対してシールドされていることを示している。

【0054】(実施例3) 42mgのフルオレセインを25mlのイソプロパノールに溶かし、この溶液1mlに100mMのチタニウムイソプロポキシドのイソプロパノール溶液を2ml加え、イソプロパノールに水を1Mになるように溶かした溶液400μ lを加えた。この溶液を2つ準備し、一方には、100mMのアミノプロピルトリメチルシリランのイソプロパノール溶液を2.5ml加え、他方には100mMの(6-アミノヘキシル)アミノプロピルトリメチルシリランのイソプロパノール溶液を2.5ml加え、それぞれにイソプロパノールを19ml加えた。これらの溶液を室温で2日間攪拌し、濃硫酸100μ lを加えて数日放置し、生じた沈殿を5000rpmで20分間遠心分離を行った。得られた沈殿を真空中で乾燥させた。得られた沈殿は、アミノアルキルシリラン化合物で表面をキャッピングされたチタ

ニ微粒子であり、水に極めてよく分散した。

【0055】(6-アミノヘキシル)アミノプロピルトリメチルシリランでキャッピングした粒子を透過型電子顕微鏡により観察し、その電子顕微鏡像を図5に示した。図5から明らかなように、この粒子は、直径150nm〜300nm程度のサイズを有し、表面を薄膜でコートされている。その高い水溶性は、粒子表面がアミノ基で覆われていることを示している。このような方法により、本来水中に低濃度にしか分散しないフルオレセインを水分散させることが可能になる。本実施例では、UVスペクトル測定から、用いたフルオレセインの5〜50%を水分散させることが可能であることが確認された。

【0056】(実施例4) 100mMのメチルビオロゲンジクロリドのメタノール溶液に1mlの水と2.2mlのメタノールを加え、さらに0.896gのアミノプロピルトリメチルシリランを加え、1週間放置した。この溶液をエタノールで10倍に希釈した。参照溶液として、0.4mMのメチルビオロゲンジクロリドのエタノール溶液を調製した。これらの溶液の400μ lをUVセルに入れ、窒素置換後、10Mヒドランジエタノール溶液を100μ l添加した。参照溶液として用いた0.4mMのメチルビオロゲンジクロリドのエタノール溶液では、時間とともに溶液が青く変色し、1電子還元体の形成が確認できた。その特性吸収である605nmでの吸光度は、約10分間で徐々に増加した。その結果を図6に示す。一方、アミノプロピルトリメチルシリランを加えた溶液では、メチルビオロゲンの1電子還元体の形成が見られなかった。この結果は、アミノプロピル

17

トリメトキシシランの加水分解によりメチルビオロゲン分子の回りにシエルが形成され、ヒドラジンによる還元反応をシールドしていることを示すものである。

【0057】次に、100mMのメチルビオロゲンジクロリド水溶液1mlと8、1mlの水とを混合し、この混合物に0.896gのアミノプロピルトリメトキシシランを加え、50℃で1時間加熱し、さらに塩酸1mlを加えて50℃で8時間加熱した。カーボン皮膜を持つ銅メッシュ上にこの溶液を展開し、ヘキサクロロ白金ナトリウム塩により染色して透過型電子顕微鏡による観察を行った。観察された電子顕微鏡像を図7に示した。図7から明らかなように、上記組成の溶液は、直径2nm〜3nm程度のナノ粒子を含む。観察された粒子は、メチルビオロゲン分子がアミノプロピルトリメトキシシランの加水分解で生じたシエルによりコートされたナノ被覆分子としてのサイズを有する。実施例1ならびに実施例4でのナノ被覆分子性材料の構造を図8に模式的に示す。

【0058】(実施例5)本発明によって高分子が酸化物質膜によってラッピングされることを示すために、シリケート薄膜上にコーティングされたポリブタニルビオロゲンジプロミド(約25量体)の電子顕微鏡観察を行った。2.5mlのイオン交換水にナトリウムシリケート( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ )の100mM水溶液を400μl加え、さらに1Nの水酸化ナトリウム水溶液を20μl加えて25℃で15分間攪拌した。一方、2mlのイオン交換水にポリブタニルビオロゲンジプロミドの100mM水溶液(モノマー換算)を10μl加え、この溶液を先のナトリウムシリケートと水酸化ナトリウムの混合溶液に加え、室温で3時間攪拌した。この溶液を2週間室温で放置し、イオン交換水で5分の1に希釈して、カーボン皮膜を持つ銅メッシュ上に展開し、20mMの硝酸ガドリウムで染色して、透過型電子顕微鏡による観察を行った。観察された電子顕微鏡像を図9に示した。図9から明らかなように、電子顕微鏡写真で幅2.5〜3.0nm、長さ10〜80nmのひも状構造が観察される。この結果は、ポリブタニルビオロゲンジプロミドの1本のポリマー鎖の回りに厚み約1ナノメートルのシリケート薄膜が形成されていることを示している。即ち、個々の高分子鎖の回りをシリケートによりナノ被覆を施すことが可能であることが確認された。

【0059】(実施例6)5、10、15、20-テトラキス(N-メチルピリジニウム-4-イル)-2,1-H, 2,3-H-ポルフィラ-ンテトラキス(p-トルエンスルホネート)(以下、「TMPyP」と言う)のコーティングを検討した。TMPyPの1mM水溶液、ナトリウムシリケート( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ )の100mM水溶液、N-(トリエトキシシリプロピル)-O-ポリエチレンオキシドウレタンの100mM水溶液を調製した。

18

【0060】試料Aとして、TMPyPの1mM水溶液5mlとナトリウムシリケート( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ )の100mM水溶液6mlを混合し、10分間攪拌後、N-(トリエトキシシリプロピル)-O-ポリエチレンオキシドウレタンの100mM水溶液を5ml加え、さらに1Nの塩酸水溶液を100μl加え、12時間攪拌後、さらに1Nの塩酸水溶液を500μl加え、50℃で8時間攪拌した。溶液のpHが8.5であることを確認した。

【0061】試料Bとして、TMPyPの1mM水溶液5mlとナトリウムシリケート( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ )の100mM水溶液5mlを混合し、10分間攪拌後、N-(トリエトキシシリプロピル)-O-ポリエチレンオキシドウレタンの100mM水溶液を5ml加え、さらに1Nの塩酸水溶液を100μl加え、10分間攪拌後、さらに1Nの塩酸水溶液を300μl加え、10分間攪拌後、さらに1Nの塩酸水溶液を200μl加えた。溶液のpHがpH8.0であることを確認した。

【0062】試料Cとして、TMPyPの1mM水溶液5mlとナトリウムシリケート( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ )の100mM水溶液3mlを混合し、10分間攪拌後、N-(トリエトキシシリプロピル)-O-ポリエチレンオキシドウレタンの100mM水溶液を3ml加え、さらに1Nの塩酸水溶液を100μl加え、10分間攪拌後、さらに1Nの塩酸水溶液を100μl加え、10分間攪拌後、さらに1Nの塩酸水溶液を200μl加えた。溶液のpHがpH4.0であることを確認した。

【0063】試料Dとして、TMPyPの1mM水溶液5mlとナトリウムシリケート( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ )の100mM水溶液500μlとイオン交換水4.5mlとを混合し、10分間攪拌後、N-(トリエトキシシリプロピル)-O-ポリエチレンオキシドウレタンの100mM水溶液を5ml加え、さらに1Nの塩酸水溶液を50μl加え、10分間攪拌した。溶液のpHがpH6.0であることを確認した。

【0064】試料A〜Dの溶液を孔径0.45μmのメンブランフィルターで濾別後、8mlを分分子質量5000のメンブランチューブに入れ、350mlのイオン交換水で1日透析を行った。透析後、メンブランチューブ内の溶液の体積と紫外・可視吸収スペクトルにより見つけたTMPyPの濃度から上記透析実験によるTMPyPの残存率を計算した。その結果を表3に示した。表3から明らかなように、TMPyPの残存率は、TMPyPとナトリウムシリケートとの混合率によって決まる。本実施例での条件では、TMPyPに対して120当量のナトリウムシリケートを使用した試料Aでの残存率が最も高い。これらの結果は、TMPyPがナトリウムシリケートによって形成されたナノ粒子の内部に保持されていることを示している。このようなナノ粒子は、N-(トリエトキシシリプロピル)-O-ポリエ

50

チレンオキシドウレタンによってコートされているため、中性もしくは酸性の水溶液中で沈殿を生じることはない。

【0065】

【表3】

	TMPYPの残存率 (%)
試料A	62
試料B	97
試料C	7.5
試料D	0.8

【0066】【実施例7】TMPYPがナトリウムシリケートによって形成されたナノ粒子が形成されていることを実証するために、電子顕微鏡による観察を行った。20mLのイオン交換水にTMPYPの1mM水溶液を400μL加え、ナトリウムシリケート(Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>)の100mM水溶液を500μL加えた。ここでTMPYPとNa<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>の混合比は、1:125となる。この溶液を80℃で12時間加熱した。これをカーボン皮膜を持つ銅メッシュ上に展開し、ヘキサクロロ白金ナトリウム塩により染色して、透過型電子顕微鏡による観察を行った。観察された電子顕微鏡像を図10に示した。図10から明らかなように、上記溶液中には、直径25nm程度のナノ粒子が存在する。これは、シリケート薄膜でコートされたTMPYPが会合することによって生じたナノ粒子である。

【0067】【実施例8】本発明の方法により、タンパク質分子が酸化物質薄膜によってラッピングされることを示すために、シリケート薄膜によりコートされたシクロロムCの電子顕微鏡観察を行った。8.7mLのイオン交換水にナトリウムシリケート(Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>)の100mM水溶液を200μL加え、さらに、1Nの水酸化ナトリウム水溶液を100μL加えて25℃で15時間攪拌した。これに、シクロロムCの0.1mM水溶液(分子量を13,000として計算)を1mL加え、攪拌後、室温で3日間放置した。この溶液を、カーボン皮膜を持つ銅メッシュ上に展開し、20mMの硝酸ガドリニウム水溶液で染色して、透過型電子顕微鏡による観察を行った。観察された電子顕微鏡像を図11に示した。図11から明らかなように、内径2~3nm、外径7~8nm、中空の構造が数多く観察される。中空構造の内径は、シクロロムCの直径(2~3nm)と一致する。従って、電子顕微鏡観察の結果は、シクロロムCの1分子が約2ナノメートル厚みのシリケート薄膜によってコーティングされていることを示している。即ち、個々のタンパク質の回りにシリケートによるナノ被覆を施すことが可能であることを示す。

【0068】【実施例9】本発明の方法により、鎖状の生体高分子が酸化物質薄膜によってラッピングされること

を示すために、シリケート薄膜によりコートされたデキストランの電子顕微鏡観察を行った。4.7mLのイオン交換水にナトリウムシリケート(Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>)の100mM水溶液を80μL加え、さらに、デキストラン(平均分子量66,700)の1mM水溶液(グルコース単位での濃度)を200μL加え、攪拌後、さらに100mMの硝酸バリウム水溶液40μLと100mMの硝酸セシウム水溶液40μLを加えて室温で12時間放置した。この溶液を、カーボン皮膜を持つ銅メッシュ上に展開し、染色剤を用いずに、透過型電子顕微鏡による観察を行った。観察された電子顕微鏡像を図12に示した。図12から明らかなように、幅約4nmのひも状構造が観察された。この結果は、デキストランの回りに厚み約1.5nmのシリケート薄膜が形成されていることを示している。即ち、個々のデキストラン鎖の回りにシリケートによるナノ被覆を施すことが可能であることを示す。分子量1万のデキストランを用いて同様の観察を行うと、より小さなひも状構造が観察された。

【0069】

20 【発明の効果】本発明は、1つ以上の分子、分子集合体あるいはナノ粒子をコアとし、超薄膜をシェルとする新しいナノ被覆分子性材料を提供するものである。従来、希薄溶液や二次元表面、三次元ナノリソグラフィーで分散した場合のみ個別分子の物性を保持することが可能であった。一方、本発明では、濃厚溶液中や固体状態でも個別分子の物性は失われない。本発明にしたがって被覆を行うことにより、個別分子の特性を内部に保持した独立構造体が得られるため、凝集または結晶化の結果として生じる分子間相互作用による分子特性の変化、結晶構造からくる分子配置の制約を避けることができる。特に、本発明では、個別分子の可視化が可能であり、柔軟な高分子鎖のコンフォメーション特性あるいはタンパク質や糖鎖など個別の生体高分子を研究するために有効である。これらの特徴は、優れた分子性材料を製造するための基盤技術となり、化学、工学、医学の分野に計り知れない用途を生み出す。

【図面の簡単な説明】

【図1】 実施例1のフルオレセインとチタニウムイソプロポキシドの結晶形成による蛍光スペクトルの変化を示す

40 図である。

【図2】 実施例1のフルオレセイン単独、チタニウムイソプロポキシド添加後、ならびにチタニウムイソプロポキシドとヘキサトリメトキシシランを添加後の試料における蛍光強度の濃度依存性を示す図である。

【図3】 実施例1のヘキサトリメトキシシランでコートされたチタン酸化物ナノ粒子の電子顕微鏡観察像を示す図である。

【図4】 実施例2の各溶液へのヨウ素添加による蛍光強度の減少を示す図である。

50 【図5】 実施例3の(6-アミノヘキシル)アミノ

ロビルトリメトキシシランでコートされたチタン酸化物ナノ粒子の電子顕微鏡観察像を示す図である。

【図6】 実施例4のヒドラジン還元による605nmでの可視吸収スペクトルの吸光度変化を示す図である。

【図7】 実施例4のアミノプロビルトリメトキシシランでコートされたビオロゲン分子の電子顕微鏡観察像を示す図である。

【図8】 実施例1や実施例4でのナノ被覆分子性材料の概念的な構造を示す図である。

【図9】 実施例5のシリケート薄膜でコートされたポ\*10

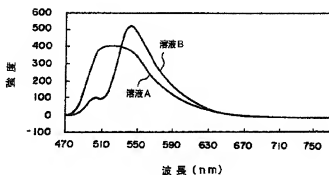
\*リブタニルビオロゲンジプロミドの電子顕微鏡観察像を示す図である。

【図10】 実施例7のシリケート薄膜でコートされたTMPYPの会合体によるナノ粒子の電子顕微鏡観察像を示す図である。

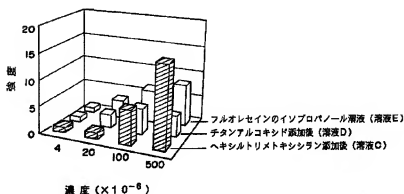
【図11】 実施例8のシリケート薄膜でコートされたシトクロムC分子の電子顕微鏡観察像を示す図である。

【図12】 実施例9のシリケート薄膜でコートされたデキストランの電子顕微鏡観察像を示す図である。

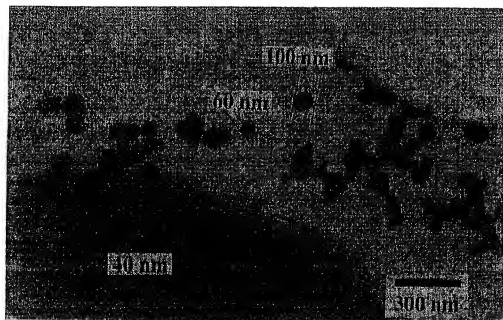
【図1】



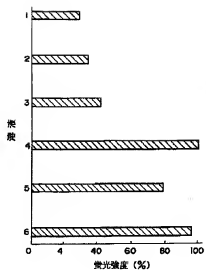
【図2】



【図3】



【図4】



フルオレセイン標識

(1) + 50  $\text{Ti}(\text{OPri})_4$ 

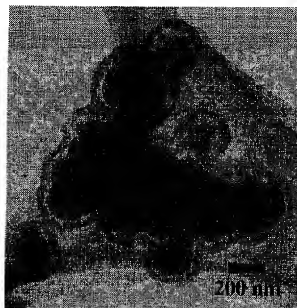
(2) + 100 水

(3) + 50  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9-\text{Si}-\text{Cl}$

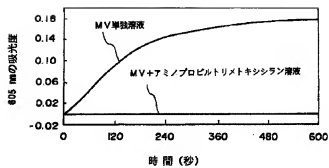
(4) + 50  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9-\text{Si}-\text{OCH}_3$

(5) + 50  $\text{CH}_3-\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{OH}$

【図5】



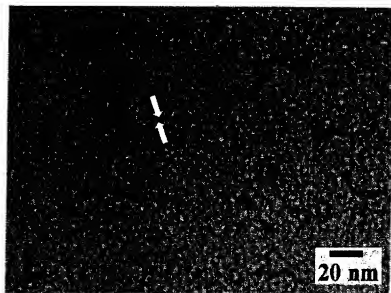
【図6】



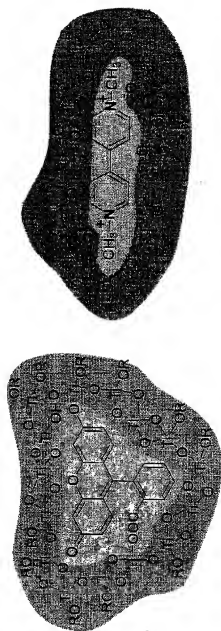
【図7】



【図9】



【図8】

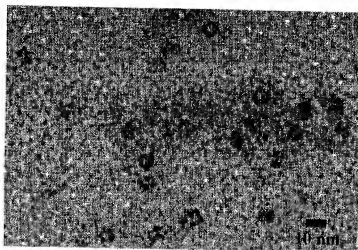




【図10】



【図11】



【図12】

